

-(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

51) Int. Cl.  
H01M 4/02

(11) 공개번호  
(43) 공개일자

특1999-0047338  
1999년07월05일

21) 출원번호	10-1997-0065695
22) 출원일자	1997년12월03일
71) 출원인	한국전자통신연구원, 정선중 대한민국 305350 대전광역시 유성구 가정동 161번지
72) 발명자	장순호 대한민국 305-035 대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109-1303 강성구 대한민국 305-030 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 105-1103 장기호 대한민국 305-033 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 115-703
(74) 대리인	신영무 최승민
(77) 심사청구	있음
(54) 출원명	5 V급 리튬 2차 전지 및 그 양극용 물질리튬-크롬-망간 산화물 제조 방법

#### 요약

본 발명은 5 V급 리튬 2차 전지 및 그 양극용 물질 리튬-크롬-망간 산화물 제조 방법에 관한 것으로, 특히 종래의 리튬 2차 전지 양극용 물질인 리튬-망간 산화물에 크롬을 치환하여, 구조적으로 안정하고 용량 감소가 적어 고전압 전극 물질로 유용한 양극용 물질을 제조하는 방법과 이를 이용한 5 V급 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

종래의 4 V급 양극 물질로 알려진 리튬-망간 산화물은 가격이 저렴하고 실제 용량이 110 mAh/g 정도로 비교적 높으나, 화학량론적인 화합물의 제조가 어렵고, 사이클의 반복에 따른 결정 구조 변형에 의해 용량 감소 등의 전극 특성이 열화되는 단점이 있다.

본 발명에서는 망간 대신 크롬을 치환한 리튬-크롬-망간 화합물을 제조하여 구조적으로 안정하여 사이클 반복에 따른 용량 감소가 적으며, 높은 전압 영역에서 용량이 높아 고전압 전극 물질로 사용 가능하도록 하는 방법을 제시한다.

#### 대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 제조 공정을 도시한 흐름도.

도 2는 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 X-선 회절 분석도.

도 3(a)는 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 크롬 치환량에 따른 고전압 영역에서의 충방전 특성을 측정한 그래프도.

도 3(b)는 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 크롬 치환량에 따른 저전압 영역에서의 충방전 특성을 측정한 그래프도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 5 V급 리튬 2차 전지 및 그 양극용 물질 리튬-크롬-망간 산화물 제조 방법에 관한 것으로, 특히 종래의 리튬 2차 전지 양극용 물질인 리튬-망간 산화물에 크롬을 치환하여, 구조적으로 안정하고 용량 감소가 적어 고전압 전극 물질로 유용한 양극용 물질을 제조하는 방법과 이를 이용한 5 V급 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

일반적으로 리튬 2차 전지는 양극, 전해질, 음극으로 구성되는데, 종래의 리튬 2차 전지의 양극으로 사용된 리튬-망간 산화물은 스피넬(spinel) 구조를 가지고 있다. 즉 팔면체(octahedral) 자리의 반과 사면체(tetrahedral)자리가 입방조밀쌓임(cubic close-packed) 산소 배열에서 비어있기 때문에 다른 이온들이 팔면체 자리의 빈자리, 또는 사면체 자리의 빈자리에 충당될 수 있다. 이러한 팔면체 자리의 빈자리가 스피넬 구조에서 3 차원의 비어있는 터널 구조를 하기 때문에 이 구조를 3 차원  $[1 \times 1 \times 1]$  터널 구조라고 한다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 양극으로 한 전지의 충전은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질로부터 Li 이온이 빠져 나오므로 이루어지고, 과 충전이 일어나면 극단적으로  $\lambda\text{-MnO}_2$ 로 구조가 변하게 되며, 이를 다시 방전시키면  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  구조로의 복귀가 이루어진다. 이론적으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 이론 용량은 148 mAh/g으로  $\text{LiCoO}_2$ 나  $\text{LiNiO}_2$  보다 낮으나, 가격면에서 경쟁력이 뛰어나기 때문에 리튬 2차 전지의 양극 활물질로의 기대는 매우 크다. 평형 조건에서 Li/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전지는 방전시 약 4 V에서 Li이  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 스피넬 골격으로 삽입되어  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 등방구조를 형성한다. 충방전 곡선에서 보면 4 V 근처에서 평평한 곡선이 나타나는데 이때  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전극의 표면은  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 가 형성되며, 이때의 평균적인 망간의 산화수는 3.5보다 작게 되는 반면에 전극 내부의 평균적인 분자식은  $\text{Li}_{1-6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 가 되어 망간의 산화수는 3.5보다 크다. 이로 인해 전극의 표면과 내부 사이에는 안-텔러(Jahn-Teller) 효과의 차이가 나타나며 이는 싸이클이 반복됨에 따라 빠른 방전 용량의 감소를 가져온다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 양극으로 리튬-크롬-망간 산화물을 사용하여 리튬 2차 전지를 구성함으로써, 종래의 전지들과는 달리 높은 영역에서의 용량과 성능이 향상된 5V급 리튬 2차 전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 5 V급 리튬 2차 전지 및 그 양극용 물질 리튬-크롬-망간 산화물 제조 방법은, 리튬 산화물, 크롬 산화물 및 망간 산화물을 이용하여 730℃ 내지 760℃의 온도 영역에서 40 시간 내지 50 시간 동안 열처리한 후, 서냉하여 리튬 2차 전지용 양극물질로 사용되는  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.9$ )를 형성시키는 것을 특징으로 한다.

또한 5 V급 리튬 2차 전지는  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.5$ )로 이루어진 양극과, 리튬 금속, 리튬을 함유한 화합물 및 탄소 화합물 중 어느 하나로 이루어진 음극과, 액체 전해질 및 고분자 전해질 중 어느 하나로 이루어진 것을 포함하여 구성된 것을 특징으로 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

도 1은 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 제조 공정을 도시한 흐름도이다.

리튬-크롬-망간 산화물( $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ,  $x=0, 1/8, 2/8, 3/8, 4/8, 5/8, 6/8$ )의 스피넬 화합물은 출발물질로  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및  $\text{LiNO}_3$  중 어느 하나의 리튬 산화물과,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  크롬 산화물,  $\text{MnO}_2$  망간 산화물을 사용하여 제조하였다. 화학량론적 화합물(stoichiometric compound)을 제조하기 위하여  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 는 정확한 몰비로 평량(11)하였으며,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 경우 Li의 원자량이 매우 작고 증기압이 높기 때문에 5 % 정도 과량으로 섞어주었다. 상기의 분말들은 고체 상태에서 혼합과 갈기를 병행한 후 압력을 가하여 시편으로 제조하였다. 상기의 시편을 600℃에서 약 5 시간 정도 하소(calcination)한 후 이를 상온에서 곱게 갈고 시편으로 제조(12)하였다. 상기의 시편을 700℃~800℃ 온도 범위에서 20 ~ 60 시간 소결(sintering)하여 리튬-크롬-망간 산화물( $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ )을 제조(13, 14, 및 15)하였다. 각 시편의 물성을 조사한 결과 소결 온도 750℃, 48 시간이 최적 조건임을 알 수 있었으며, 소결 후 상온까지의 냉각속도는 1℃/min이 가장 좋은 것으로 나타났다.

도 2는 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 X-선 회절 분석도로서, 제조된 시료가 공간군(space group) Fd3m을 갖는 스피넬(spinel) 상임을 확인할 수 있다. 또한 치환된 크롬의 양이 증가할수록 격자상수(cell parameter)가 감소되는 것을 알 수 있는데, 이는 치환된 크롬의 양이 증가할수록 더 좋은 결정성을 나타냄을 의미한다. 하기 표 1에 치환된 크롬의 양에 따른 격자상수를 나타내었다.

[표 1]

치환된 크롬의 양(x)	격자상수(A)
$x=0.00x=0.12x=0.25x=0.37x=0.50x=0.62x=0.70$	8.2368.2318.2168.2078.1968.1948.193

리튬-크롬-망간 산화물의 전극특성을 알아보기 위하여 Li/ $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 반쪽 전지를 구성하였다. 양극은  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (wt. 89 %)에 도전제로 아세틸렌 블랙(acetylene black ; wt. 10%), 바인더로 PTFE(poly-tetrafluoro-ethylene ; wt. 1%)를 이용하였고, 음극으로는 리튬 금속을, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 및 디메틸 카보나이트(dimethyl carbonate)를 2:1의 부피비로 혼합한 용매에 1M  $\text{LiPF}_6$ 를 녹인 것을 사용하였다.

일반적으로  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )는 3.5 V부터 5.0 V의 영역에서 구조 내의 Li이 모두 빠져나오며 3.5 V ~ 4.3 V에서 약 70 %이상의 Li이 빠져나온다. 제작된 전지의 충방전 실험은 전압과 충방전 특성과의 관계를 좀더 구체적으로 알아보기 위해 고전압(5.3 V ~ 4.3 V)과 저전압(4.3 V ~ 3.5 V)영역으로 나누어 각각 측정하였으며 고전압과 저전압 영역에서 각각의 시료가 첫 번째 방전시 나타내는 방전용량의 변화와 전압과의 관계 및 충방전시 삽입/추출되는  $\text{Li}^+$  이온의 양을 측정하였다. 측정 조건은 C/15(~265  $\mu\text{A}$ )의 일정한 전류를 흘려주는 정전류법을 사용하여 구성된 반쪽 전지에 충방전을 반복 실시하였다.

도 3(a)는 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 크롬 치환량에 따른 고전압 영역에서의 충방전 특성을 측정한 그래프도로서, 고전압 영역(4.3 V ~ 5.2 V)에서의  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ )에 대한 충방전 특성을 측정한 결과 크롬의 양이 증가할수록 방전 용량의 증가와 방전 전압의 상승이 나타남을 알 수 있다. 또한 크롬의 양이 0.5 이상에서는 방전 용량이 포화됨을 알 수 있다.

도 3(b)는 본 발명에 따른 리튬-크롬-망간 산화물의 크롬 치환량에 따른 저전압 영역에서의 충방전 특성을 측정한 그래프도로서, 저전압 영역(3.5 V ~ 4.3 V)에서의 상기  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ )에 대한 충방전 특성은 고전압 영역과는 달리 크롬의 양이 증가할수록 방전 용량이 감소함을 알 수 있다. 그러나 크롬의 양이 0.25 미만일 경우 충방전의 가역성(reversibility)이 향상되는 것으로 나타났다. 크롬이 0.12 만큼 치환된 시료에 대하여는 초기 방전 용량의 증가가 관찰된다. 스피넬 망간 산화물의 경우 3.5 V ~ 4.3 V의 영역에서 삽입(intercalation)되는 리튬의 양을 측정하여 본 결과 0.75 ~ 0.8의 리튬이 반응에 관여한다. 리튬 이온의 반응은 같은 수의  $\text{Mn}^{3+}$ 의 산화/환원 반응을 수반하게 된다. 따라서 크롬의 양이 0.2 미만으로 치환되었을 경우 이는 직접적으로 반응에 관여하지 않는 망간의 양에 해당하며, 따라서 방전 용량의 감소가 나타나지 않는 것으로 예상된다. 그러나 0.2이상의 크롬이 치환되면 직접적으로 반응에 관여하는 망간이 적어지므로 방전 용량은 감소한다.

즉, 결론적으로 리튬-크롬-망간 산화물에 대한 고전압 영역과 저전압 영역의 사이클 특성을 관찰한 결과 고전압 영역에서는 크롬의 양이 증가할수록 초기 방전용량은 증가하지만 빠른 방전 용량의 감소를 나타내었으며 저전압 영역에서는 일반적으로 크롬의 양이 증가할수록 방전 용량의 감소가 적어지는 것으로 나타났다. 특히 크롬 양이 0.12에서는 고전압과 저전압 영역 모두에서 좋은 사이클 특성이 관찰되었다.

#### 발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 종래의 리튬 2차 전지와 달리 양극으로 리튬-크롬-망간 산화물을 사용하면 사이클 반복에 따른 용량 저하가 작으며, 고전압 영역에서의 용량이 크므로 5V 급 전지로의 적용이 가능한 탁월한 효과가 있다.

#### 57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

리튬 산화물, 크롬 산화물 및 망간 산화물을 이용하여 730℃ 내지 760℃의 온도 영역에서 40 시간 내지 50 시간 동안 열처리한 후, 서냉하여 리튬 2차 전지용 양극물질로 사용되는  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.9$ )를 형성시키는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지 양극용 물질 리튬-크롬-망간 산화물 제조 방법.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 산화물은  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및  $\text{LiNO}_3$  중 적어도 어느 하나를 사용하고, 상기 크롬 산화물은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 사용하며, 상기 망간 산화물은  $\text{MnO}_2$ 를 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지 양극용 물질 리튬-크롬-망간 산화물 제조 방법.

##### 청구항 3.

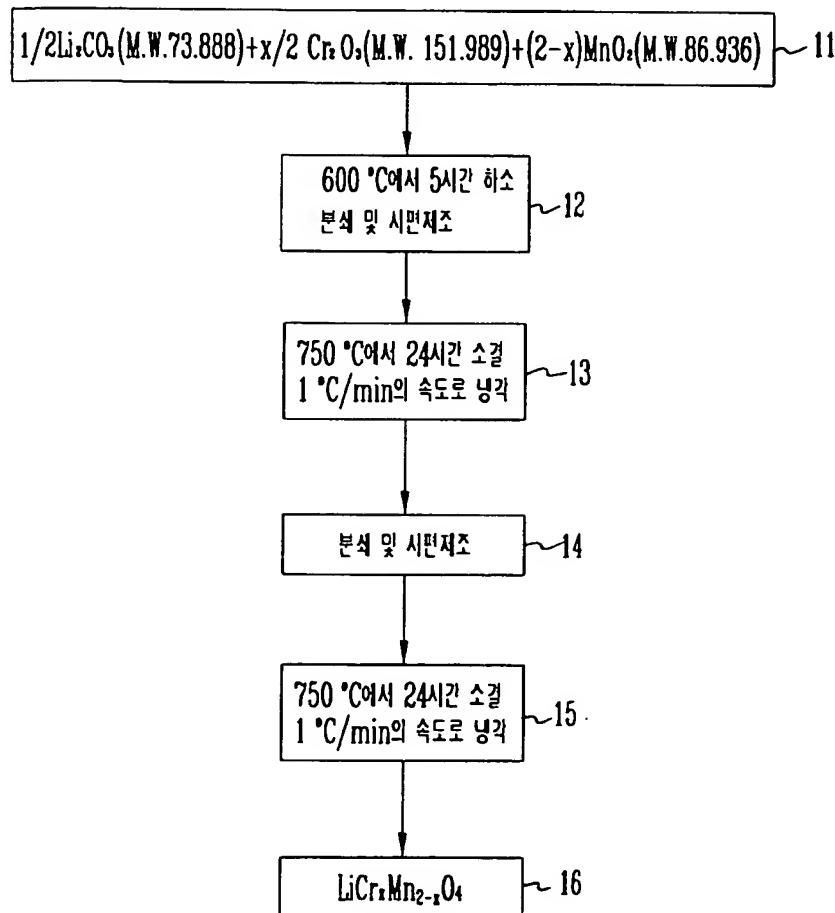
$\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.5$ )로 이루어진 양극과,

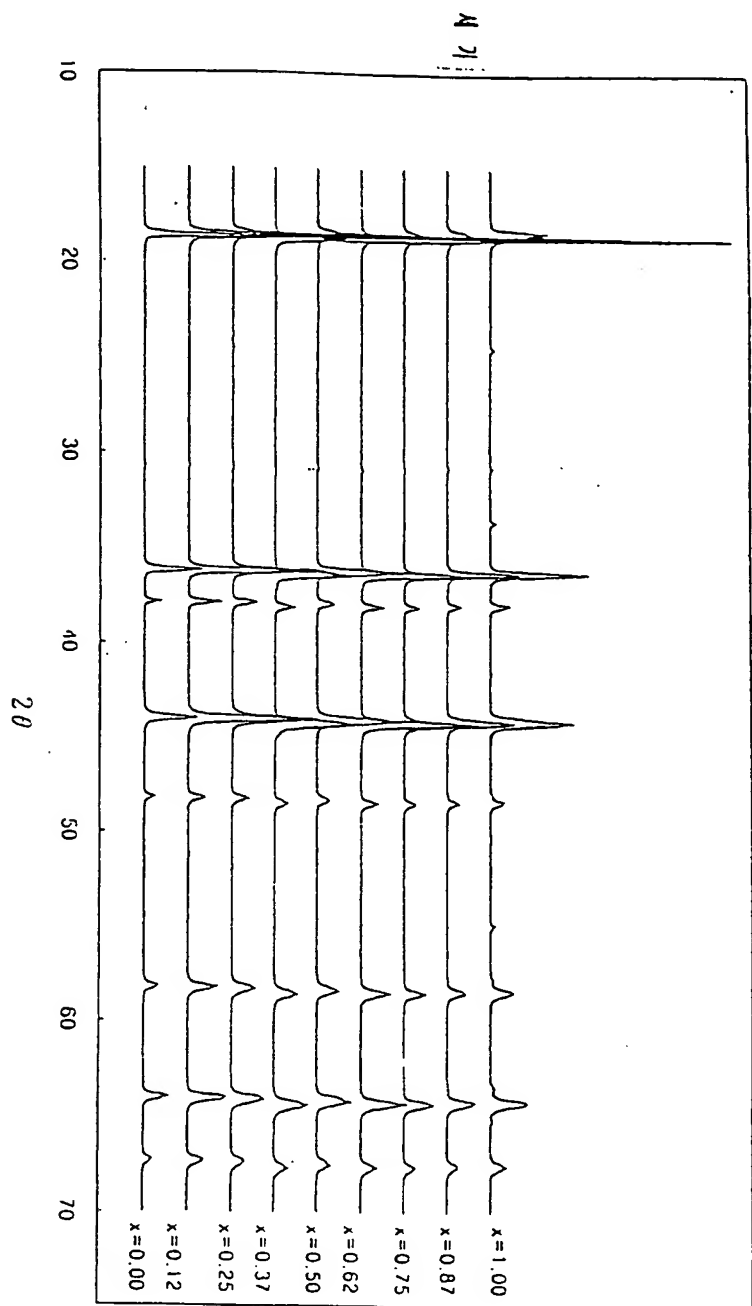
리튬 금속, 리튬을 함유한 화합물 및 탄소 화합물 중 어느 하나로 이루어진 음극과,

액체 전해질 및 고분자 전해질 중 어느 하나로 이루어진 것을 포함하여 구성된 것을 특징으로 하는 5 V급 리튬 2차 전지.

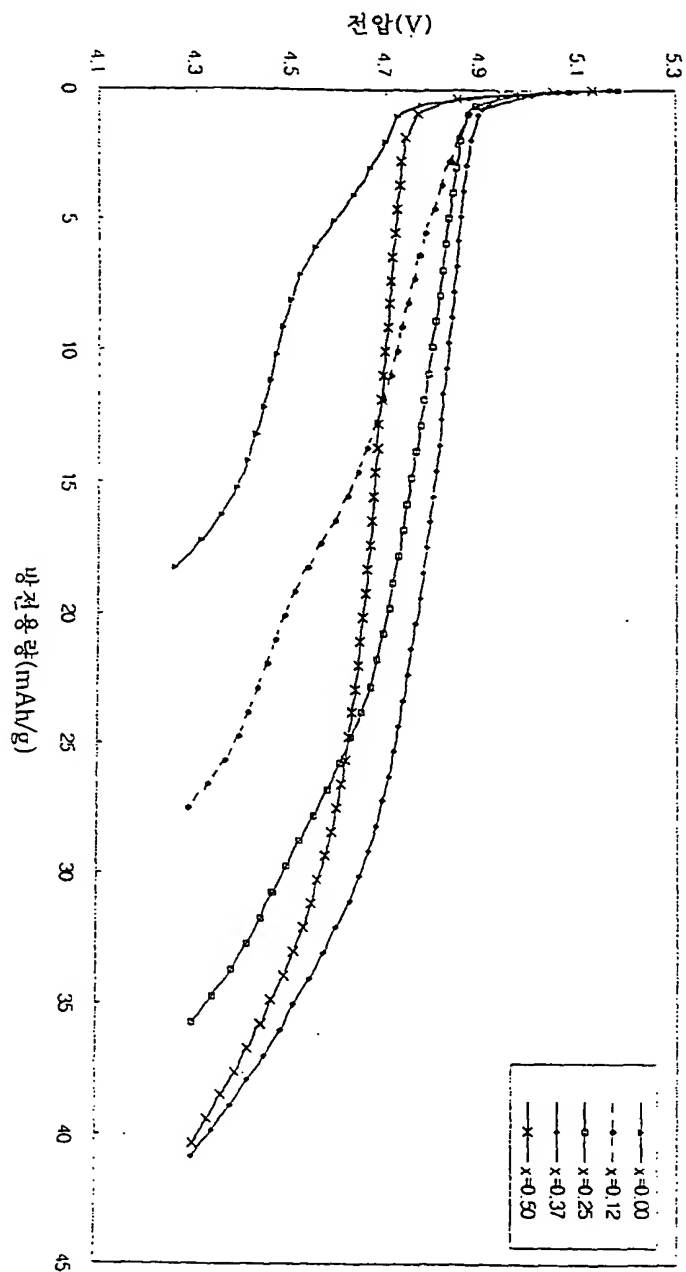
#### 도면

도면 1





도면 3a



도면 3b

